



TITLE:

# Photochemical Oxidation and Substitution of Phenols( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Omura, Kanji

---

CITATION:

Omura, Kanji. Photochemical Oxidation and Substitution of Phenols. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-11-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213498>

RIGHT:

氏 名	大 村 寛 治
	おおむら かん じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 237 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	<b>Photochemical Oxidation and Substitution of Phenols</b> (フェノール類の光化学的酸化および置換反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 松 浦 輝 男 教 授 吉 田 善 一 教 授 三 枝 武 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はフェノール類の光化学的酸化と光化学的置換反応に関する研究をまとめたもので、緒論、本論 3 篇 9 章、総括とからなっている。

緒論においてはこの研究の背景と研究を行なうに到った動機を述べている。従来比較的例の少ないフェノール類の光化学反応を開発することを目的とし、その手段として光励起によって生じた活性反応種とフェノール類との反応を行なうこと、およびフェノールに適切な置換基を導入してフェノール自身の光励起状態の反応性を高めることが重要であると述べている。さらに生体内フェノール性物質特にチロキシンの生合成反応をこの研究の発想点として位置づけている。

第 1 篇はフェノール類の光化学的酸化に関するもので、第 1 章においては立体障害をうけたアルキルフェノールの光増感酸化反応を検討し、対応するフェノキシラジカルを経由した生成物が得られることを明らかにし、フェノキシラジカルの生成に対して励起増感剤あるいは活性酸素種による水素引き抜きに由来するものと結論している。

第 2 第 3 章ではチロキシンの生合成機構に関連してジョードチロシン類似体の光酸化を行なっている。まず、3,5-ジハロゲンフロレンチン酸の光増感酸化によってシクロヘキサジエノン骨格をもつスピロラクトンが得られることを見出した。ついで、微アルカリ性液相酸化でチロキシン合成の前駆体過酸化物を与えることが知られている 4-ヒドロキシ-3,5-ジョードフェニルピルビン酸を種々の中性有機溶媒中で光酸化して、同一の過酸化物が生成することを見出している。この過酸化物はジョードチロシンと反応してチロキシンを与えるので、チロキシン合成の新しい方法になるとともにある種の生体内酸化反応と光酸化反応との類似性を示す 1 例となると述べている。

第 2 篇では、過酸化水素の光分解によって発生させた水酸ラジカルによるフェノール類の水酸化反応の結果をまとめている。まず第 1 章では水溶液中における種々の水溶性フェノールの水酸化を検討し、主生成物として o-および p-ジヒドロキシベンゼン類が得られることを明らかにした。第 2 章においては、

この反応をアセトニトリルを溶媒として各種フェノールに拡張している。アセトニトリル中では水溶液中より水酸化の収率がやや落ちるが、水に難溶性のフェノール類の水酸化に十分適用できると述べている。この反応の機構については、水酸ラジカルがフェノールの芳香環に付加する径路を推定している。

第3篇においては、光化学的に開裂しやすい炭素—ハロゲン結合をもつハロゲン置換フェノール類について種々の光化学的置換反応を行なった結果をまとめている。第1章では p-ブロムフェノールを含む種々の芳香族ブロム置換体をベンゼン中で照射すると、対応するジフェニル誘導体が生成することを見出している。

第2ないし第4章では種々のモノハロゲンフェノールのアルカリ水溶液中の光反応について詳細に検討している。第2章ではまず p-ハロゲンフェノールのアルカリ水溶液中の光反応をしらべ、従来知られている生成物—フェノール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル—以外に主生成物として 2,4'-ジヒドロキシジフェニルが得られることを見出した。またこれらの生成比に対して置換ハロゲンの性質、反応温度やアルカリの濃度が影響を与えることを認め、この反応の機構に対して若干の考察を加えている。一方 m-クロルフェノールは高収率でレゾルシンを与えるのに対し、o-クロルフェノールは複雑な反応混合物を与えることを見出した。

第3章ではモノハロゲンフェノールをアルカリ水溶液中青酸イオンの存在下照射した結果、p-ハロゲンフェノールから主生成物として p-シアノフェノールが得られるのに対し、m-クロルフェノールでは水酸基が置換し主生成物としてレゾルシンが得られることを見出した。この違いに対してハロゲンの置換位によって反応の活性種の求電子性が異なるためであろうと結論している。

第4章では p-ハロゲンフェノールを p-置換フェノールの存在下アルカリ性水溶液中照射すると、2,4'-ジヒドロキシ—4-置換ジフェニルが得られることを見出し、さらに、m-および o-ハロゲンフェノールも同様な光置換反応を起し対応するジヒドロキシジフェニルを与えることを明らかにした。

最後に総括として以上の結果をまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

有機光化学における重要な型の反応として、光励起状態あるいはそれから生じた活性反応種と他の基底状態の分子との反応がある。本論文の著者は従来この種の研究が比較的少ないフェノール類をとり上げて、光化学的に生ぜしめた種々の活性反応種を用いたフェノール類の酸化反応およびハロゲン化フェノールの光化学的な炭素—ハロゲン結合の開裂を利用した置換反応を追求して、この分野の研究に多くの新しい知見を加えたのである。これらの研究によって得られた主なる成果はつぎの通りである。

著者はまず立体障害をうけた数種のアルキルフェノールの光増感酸化反応において、対応するフェノキシラジカルを経由した生成物が得られることを確かめた。ついでチロキシンの生合成機構の研究に関連して、3,5-ジヨードフロレンチン酸の光増感酸化を行ない、スピロラクトンが生成することを見出した。さらに4-ヒドロキシ-3,5-ジヨードフェニルピルビン酸を中性有機溶媒中光酸化して得られる過酸化物質とジヨードチロシンとの反応でチロキシンを得て、チロキシン合成の新しい方法を見出すとともに、ある種の生体内反応と光化学反応との類似性のあることを示した。

つぎに著者は過酸化水素の光分解によって発生させた水酸ラジカルによるフェノール類の水酸化反応を詳細に研究し、フェノールのオルトおよびパラ位が選択的に水酸化され対応するジヒドロキシベンゼンが生成することを明らかにした。この反応が水溶液中だけではなくアセトニトリルのような有機溶媒中でも行ない得ることを見出し、従来技術的に困難な点の多かったフェノール類の直接水酸化に対して実用化への道を開いたものといえる。

ついで著者はハロゲン化フェノールの一連の光置換反応の基礎反応として、p-ブロムフェノールを含む芳香族ブロム置換体をベンゼン中光照射してジフェニル誘導体が得られることを見出した。さらにモノハロゲンフェノールの光反応を詳細に研究し、p-ハロゲンフェノールのアルカリ水溶液中の光照射によって、2,4'-ジヒドロキシジフェニルを生成すること、また青酸イオンの存在下ではp-シアノフェノールを与えることを見出した。一方m-ハロゲンフェノールはいずれの条件下でもレゾルシンが主生成物であり、o-ハロゲンフェノールはこのような置換反応を起さないことを明らかにした。さらにo-, m-およびp-ハロゲンフェノールがアルカリ水溶液中p-置換フェノールの存在下光置換を起して、それぞれ2,2'-, 2,3'-および2,4'-ジヒドロキシ-4-置換ジフェニルを生成するという非対称ジヒドロキシジフェニルの簡便な合成法を見出した。

以上要するに本論文は、フェノール類の光化学的酸化とハロゲン化フェノール類の光置換反応を詳細に研究することによって、合成化学的に有用な多くの新反応を見出し、フェノール類の光化学反応の分野に新しい知見を加えるとともに、生体内酸化反応の研究にも若干の示唆を与えたもので、学術上および実際上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。